

PA04-166  
English abstract of reference (4)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082341

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

---

(51)Int.Cl. C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

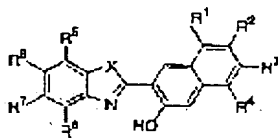
---

(21)Application number : 2001-272328 (71)Applicant : SHARP CORP

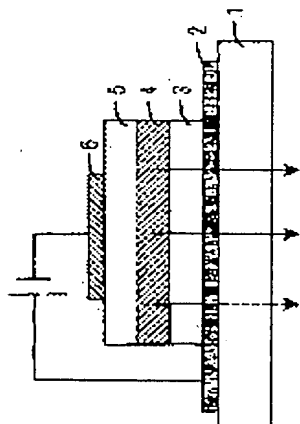
(22)Date of filing : 07.09.2001 (72)Inventor : ENOMOTO KAZUHIRO

---

## (54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT



..... (1)



### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic luminescent element which can emit light with high luminance at various chromaticities so that it can be adaptable to a color display.

**SOLUTION:** The electroluminescent element has an anode, a cathode and at least one organic layer installed between these electrodes, wherein the organic layer comprises a metal complex having a compound represented by general formula (1) (wherein X is O, S or NH; and R1 to R8 are each a lower alkyl, a lower alkoxy, a halogeno, or H, wherein R1 and R2, R2 and R3, R3 and R4, R5 and R6, R6 and R7, and

R7 and R8 may be combined with each other to form an aromatic ring) as a ligand.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PA 04-166  
reference (4)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82341

(P2003-82341A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	C
			D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-272328(P2001-272328)

(22) 出願日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎木 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 EB00

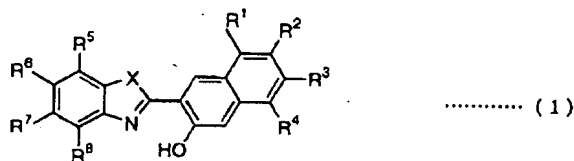
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

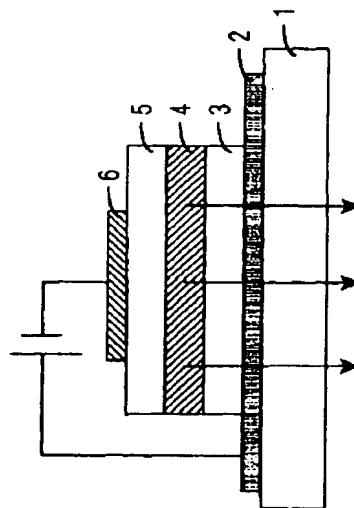
【課題】 カラー化に対応することができるように、種々の色度で高輝度に発光させることができる有機発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 陽極、陰極及びこれら電極の間に配設された少なくとも1層の有機層を有する電界発光素子であって、前記有機層が、一般式(1)

【化1】



(式中、XはO、S又はNH、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又は水素原子、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは互いに結合して芳香族環を形成してもよい。)で示される化合物を配位子とする金属錯体から構成されてなる電界発光素子。



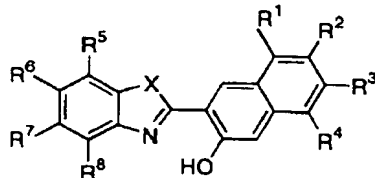
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、陰極及びこれら電極の間に配設された少なくとも1層の有機層を有する電界発光素子であ

って、

前記有機層が、一般式(1)

【化1】



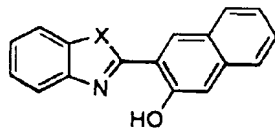
..... (1)

(式中、XはO、S又はNHであり、R1～R8は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又は水素原子であり、R1とR2、R2とR3、R3とR4、R5とR6、R6とR7、R7とR8とは互いに結合して芳香族環を形成してもよい。)で示される化合物を配位子とする金属錯

体から構成されてなる電界発光素子。

【請求項2】 一般式(1)で示される化合物が式(2)

【化2】



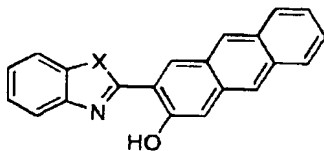
..... (2)

(式中、XはO、S又はNHである。)で示される化合物である請求項1に記載の電界発光素子。

(3)

【化3】

【請求項3】 一般式(1)で示される化合物が式



..... (3)

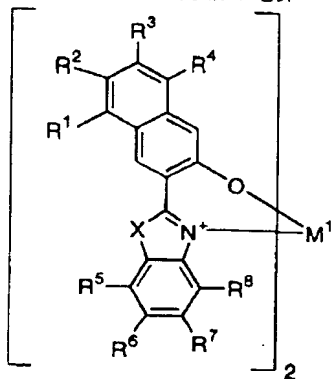
(式中、XはO、S又はNHである。)で示される化合物である請求項1に記載の電界発光素子。

発光素子。

【請求項5】 金属錯体が、一般式(4)又は(5)

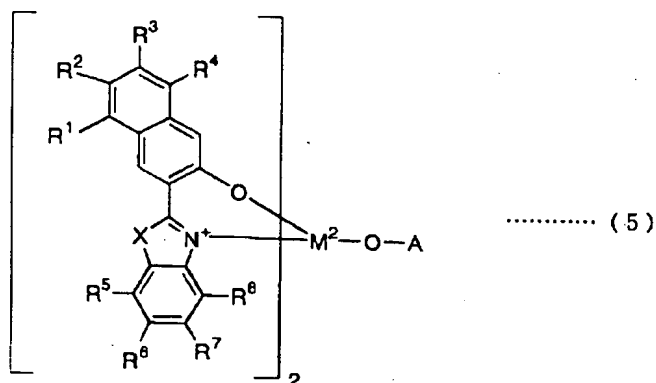
【化4】

【請求項4】 金属錯体が、2価又は3価の金属から構成されている請求項1～3のいずれか1つに記載の電界



..... (4)

【化5】



(式中、Aは置換、非置換のC<sub>6</sub>~14の芳香族環であり、M<sub>1</sub>は2価の金属であり、M<sub>2</sub>は3価の金属であり、XはO、S又はNHであり、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又は水素原子であり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>とは互いに結合して芳香族環を形成してもよい。)である請求項1又は4に記載の電界発光素子。

【請求項6】 金属錯体が2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシシフェニル)ベンゾオキサゾールをそれぞれ配位子とする同一金属からなる金属錯体の複合体から構成されてなる請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 金属錯体が2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシシフェニル)ベンゾイミダゾールをそれぞれ配位子とする同一金属からなる金属錯体の複合体から構成されてなる請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 金属錯体が2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシシフェニル)ベンゾチアゾールをそれぞれ配位子とする同一金属からなる金属錯体の複合体から構成されてなる請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 3価の金属がアルミニウムである請求項1~8のいずれか1つに記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 2価の金属が亜鉛、ベリリウムである請求項1~8のいずれか1つに記載の有機電界発光素子。

【請求項11】 有機層と陰極との間に、有機リチウム塩からなる電子障壁層を配設する請求項1~10のいずれか1つに記載の有機電界発光素子。

【請求項12】 陽極と有機層との間に正孔輸送層が形成されており、該正孔輸送層を構成する正孔輸送材料と

してエナミン構造を有する芳香族化合物を用いた請求項1~11のいずれか1つに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子に関し、より詳細には、特定の構造を有する金属錯体を構成材料とする、優れた発光機能を有する電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機化合物の高い蛍光効率に注目し、有機化合物の発光素子の研究が盛んに行われている。

【0003】有機発光素子は、有機発光層を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層中で再結合し、光を発する。これら有機発光素子には、基本的には2つのタイプがあるとされている。1つはC. W. Tangらによって発表された蛍光色素を電荷輸送層中に添加したもの(J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989))であり、もう1つは、蛍光色素を単独に用いたものである(Jpn. J. Appl. Phys. 27, L269 (1988))。後者の素子では、蛍光色素が、正孔のみを輸送する正孔輸送層及び/又は電子のみを輸送する電子輸送層と積層するように配置されている場合に発光効率が向上することが示されている。

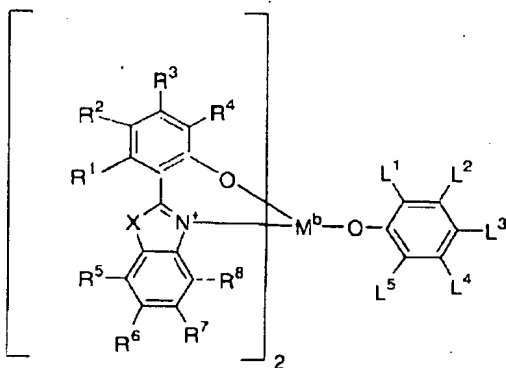
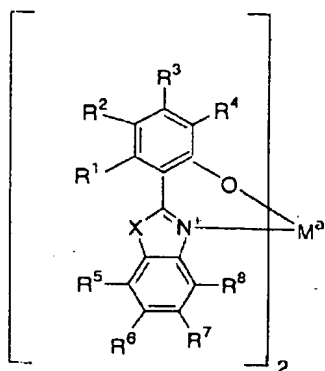
【0004】これまで、有機発光素子に使用されている正孔輸送材料は、トリフェニルアミン誘導体等の多種多様な材料が知られている。

【0005】これに比べて、電子輸送材料は非常に少ないが、例えば、オキシシン(正式名:8-ヒドロキシキノリン)とアルミニウムとから構成され、緑色の発光性を有するオキシネイト金属錯体が、1987年に報告されて以来、ディスプレイ等への応用を目指した研究が盛んに検討され、高効率の発光を得るための材料開発が盛んに行われている。

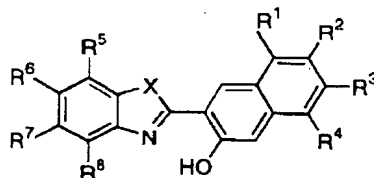
【0006】例えば、特開平8-81472号公報には、以下の構造

【0007】

【化6】



【0008】（式中、 $M^a$ は2価の金属、 $M^b$ は3価の金属、 $X$ はO、S、NH又は $CH_2$ 、 $R^1 \sim R^8$ 及び $L^1 \sim L^5$ は水素原子、炭化水素基又は官能基を示す。）を有す



..... (1)

【0015】（式中、 $X$ はO、S又はNH、 $R^1 \sim R^8$ は低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又は水素原子、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ 、 $R^6$ と $R^7$ 、 $R^7$ と $R^8$ とは互いに結合して芳香族環を形成してもよい。）で示される化合物を配位子とする金属錯体から構成されてなる電界発光素子が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の電界発光素子は、主として、有機層と、有機層の両側に形成された陽極及び陰極とから構成される。

【0017】有機層は、通常、発光層、電子輸送層、正孔輸送層等として機能する単層又は積層層のいずれで形成されていてもよいが、少なくとも1層は、上記一般式（1）で示される化合物を配位子とする金属錯体から構成される。特に、発光層及び／又は電子輸送層が金属錯

る有機金属錯体を用いた正孔輸送層又は電子輸送層が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記構造式を有する金属錯体は、耐熱性が低く、電子性の輸送効率が十分でない。このため、発光強度、繰り返し使用時での安定性に劣る傾向がある。

【0010】また、最近では、高効率の発光を得るのみならず、駆動電圧を下げる電界発光素子材料についての開発が精力的に行われているが、双方を実現できる発光材料は未だ得られていないのが現状である。

【0011】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、カラー化に対応することができるように、種々の色度で高輝度に発光させることができる有機発光素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】発光材料に関して種々検討を重ねた結果、特定の配位子を有する特定の金属錯体が、ガラス転移温度が大きく、非晶性で、皮膜特性が良好で、高い電子輸送性及び熱安定性を有し、それに伴って電界発光素子としての高蛍光性、高輝度、高安定性が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

【0013】すなわち、本発明によれば、陽極、陰極及びこれら電極の間に配設された少なくとも1層の有機層を有する電界発光素子であって、前記有機層が、一般式（1）

【0014】

【化7】

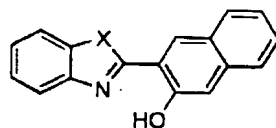
体から構成されることが好ましい。

【0018】一般式（1）において、低級アルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $t$ -、 $n$ -、 $sec$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル等が挙げられる。低級アルコキシ基としては、炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、互いに結合して形成してもよい芳香族環としては、フェニル、ナフチル等が挙げられる。

【0019】なかでも、以下の一般式（2）及び（3）で示される化合物を配位子とする金属錯体が好ましい。

【0020】

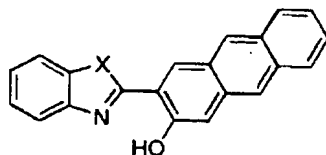
【化8】



..... (2)

【0021】

【化9】



..... (3)

【0022】(式中、XはO、S又はNHである。)

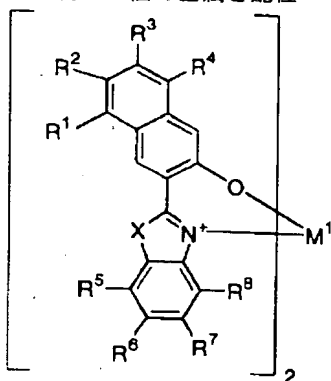
一般式(1)～(3)で示される化合物は、2価及び3価の金属との錯体が好ましい。

【0023】一般式(1)の化合物が2価の金属と配位

した場合には、一般式(4)

【0024】

【化10】



..... (4)

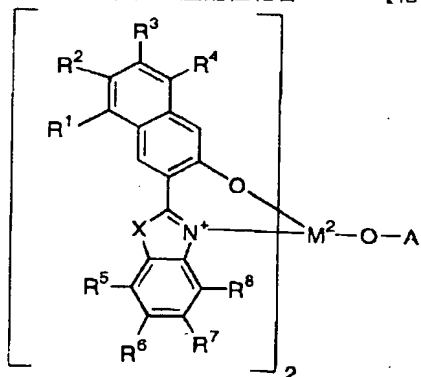
【0025】(式中、M<sup>1</sup>は2価の金属、X及びR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は一般式(1)の定義と同義である。)に示される4座配位化合物になる。

物で反応が止まってしまう。このため最外殻電子は、比較的構造の小さいアニオンとのイオン性結合により安定化し、一般式(5)

【0026】一般式(1)の化合物が3価の金属と配位した場合には、多くが6座配位とならず、4座配位化合

【0027】

【化11】



..... (5)

【0028】(式中、Aは置換、非置換のC<sub>6</sub>～14の芳香族環、M<sup>2</sup>は3価の金属、X及びR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は一般式(1)の定義と同義である。)に示される化合物となる。なお、アニオンとしては、水酸基、ハロゲン原子、次亜塩素酸基、過塩素酸基、チオシアナト(—SCN)基等が挙げられるが、なかでも、経時性(湿度に対する安定性)の発光強度から、ヒドロキシ基置換のC<sub>6</sub>～14の芳香族環(特にフェニル誘導体)が好ましい。

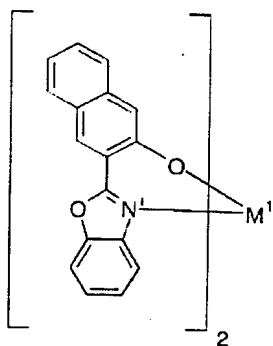
【0029】なお、一般式(4)及び(5)において、

2価の金属としては亜鉛、マグネシウム、ベリリウム、ニッケル、水銀等が挙げられる。特に、発光強度が大きいベリリウム、亜鉛が好ましい。3価の金属としては、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、ボロン、オスニウム等が挙げられる。特に、発光強度が大きいアルミニウム、オスニウムが好ましい。

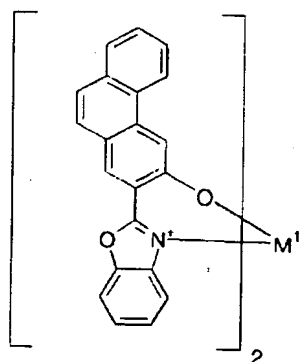
【0030】また、一般式(5)において、炭素数6～14の芳香族環としては、例えば、フェニル、ナフタレン、フェナントレン、インデン等が挙げられる。また、

これらの芳香族環には、置換基が置換されていてもよい。置換基の位置及び数は特に限定されるものではなく、その特性に応じて適宜調整することができる。置換基としては、低級アルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル等）、低級アルコキシ基（メトキシ、エトキシ等）、メチレンジオキシ基、ハロゲン原子（塩素、臭素等）、シアノ基、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフロロメチル基、フェニル基、ジフェニル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、電子供与基は、発光強度、印加電圧等の特性の観点から、さらにはオルト位の置換は非晶性（密着性）の観点から好ましい。なお、これは、いわゆる機能分離型電子写真感光体の電荷発生材料の特性（ナフトールASのアニリド置換体効果：オルト効果）と類似の特性を示す。これに対して、電子吸引基は、置換

例示化合物 1-1



例示化合物 1-3



【0033】

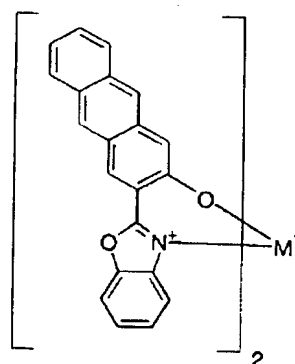
換基の位置にかかわらず、全般的に発光強度、印加電圧等の特性をよくするものが多い（ただし、電子吸引基置換の場合でもオルト効果が認められる）。また、発光強度の観点から、同一元素（特に塩素）が2個以下で置換したものが好ましい。これは多数の置換による立体的障害があるため、蒸気相の転化の際、元素（特に塩素）の脱離が起ったものと推測される。さらに、広義の電子吸引基であるフェニル、ジフェニル基は、置換基自体も高い電子輸送性を有しており、さらに、熱安定性にも優れており、非常に好ましい。

【0031】一般式（4）及び（5）の具体的な化合物を以下に示す。

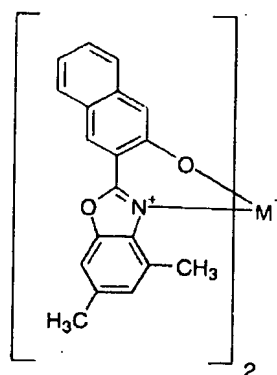
【0032】

【化12】

例示化合物 1-2



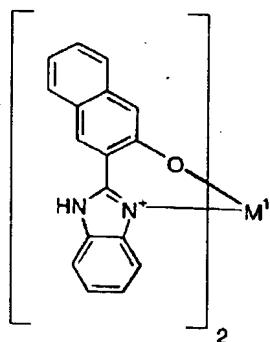
例示化合物 1-4



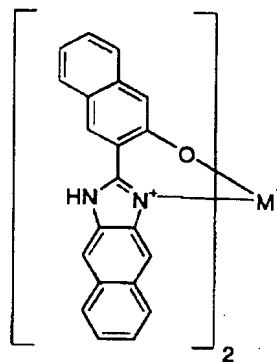
【化13】



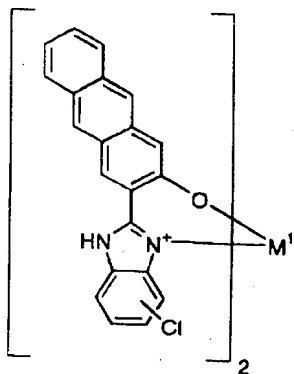
例示化合物 1-5



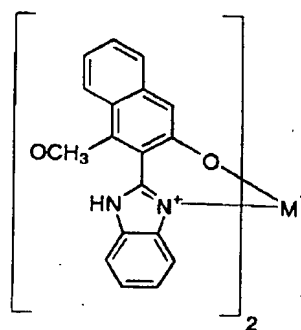
例示化合物 1-6



例示化合物 1-7

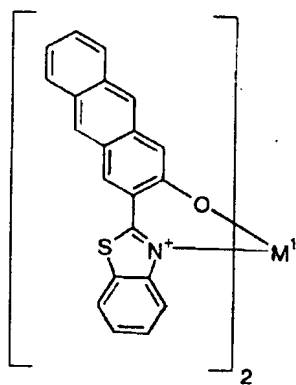


例示化合物 1-8



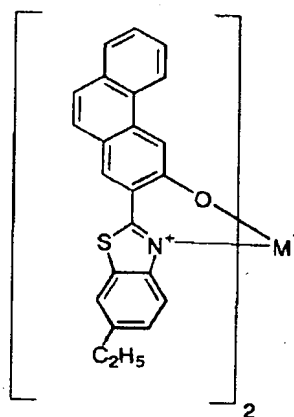
【0034】

例示化合物 1-9



【化 1 4】

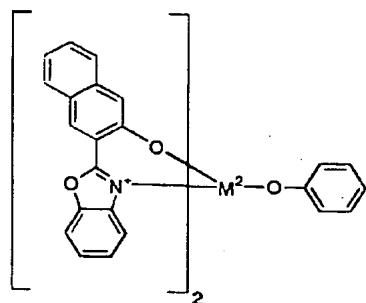
例示化合物 1-10



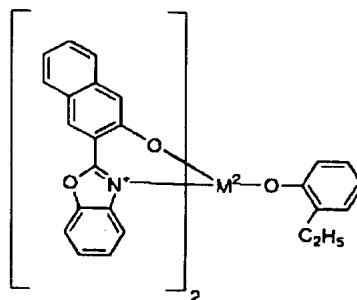
【0035】

【化 1 5】

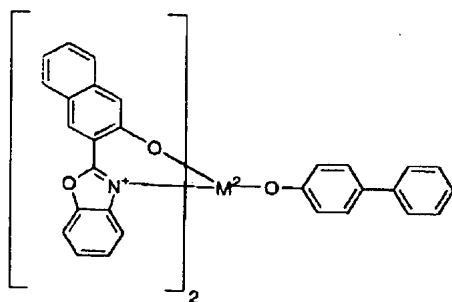
例示化合物 2-1



例示化合物 2-2



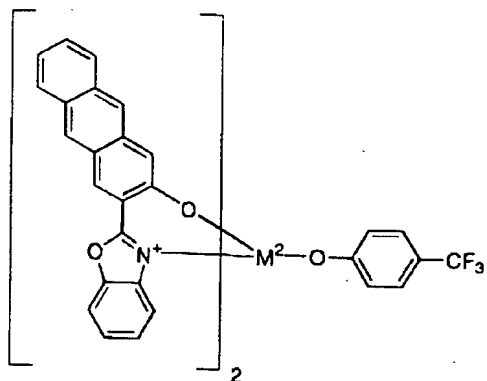
例示化合物 2-3



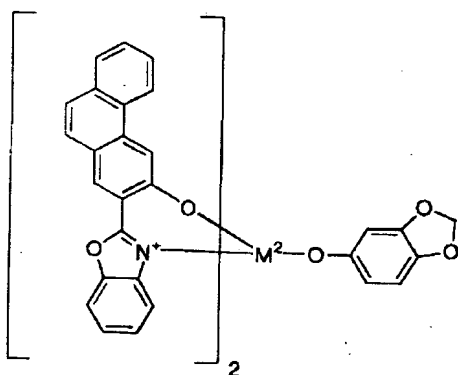
【0036】

【化16】

例示化合物 2-4



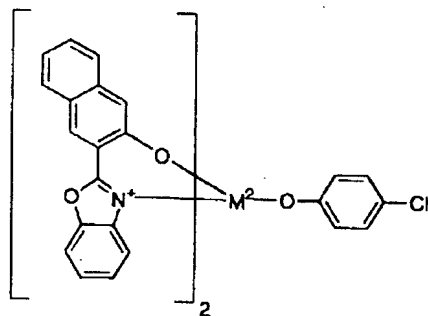
例示化合物 2-5



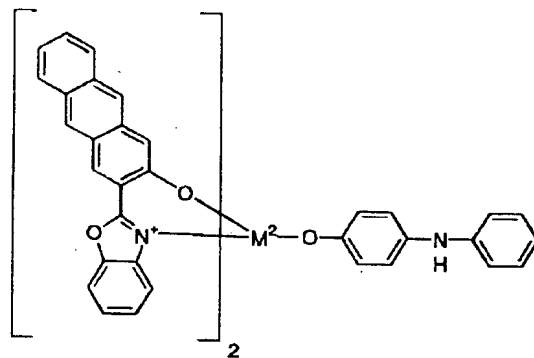
【0037】

【化17】

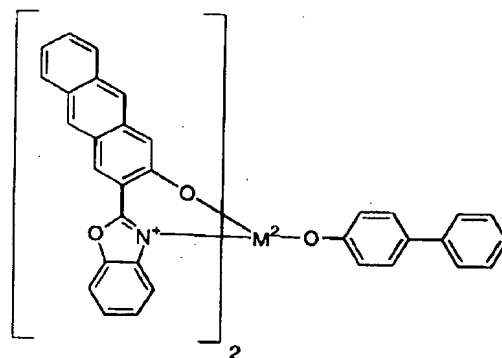
例示化合物 2-6



例示化合物 2-7



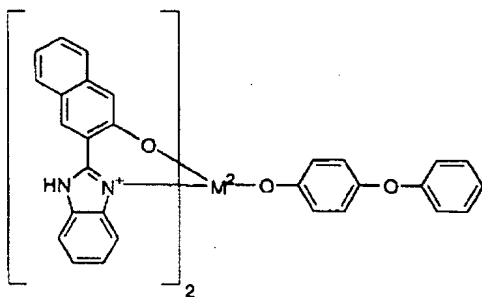
例示化合物 2-8



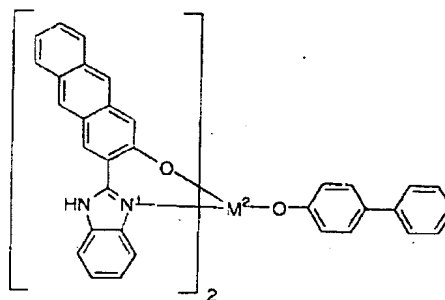
【0038】

【化18】

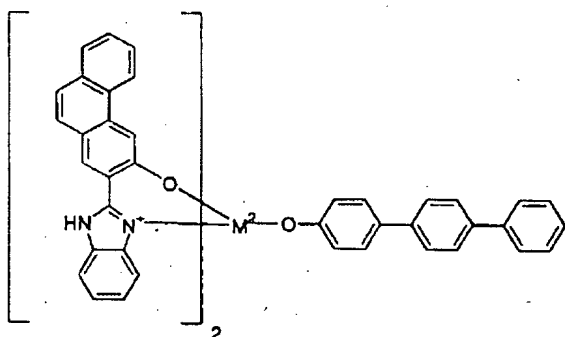
例示化合物 2-9



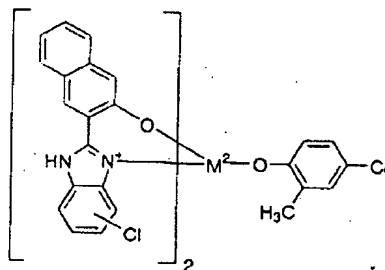
例示化合物 2-12



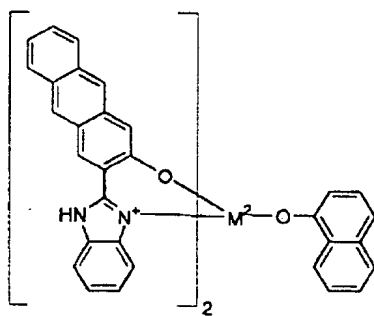
例示化合物 2-10



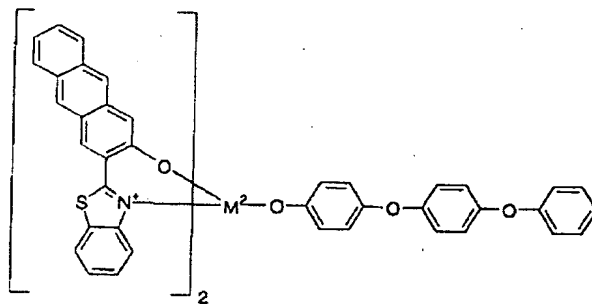
例示化合物 2-13



例示化合物 2-11



例示化合物 2-14



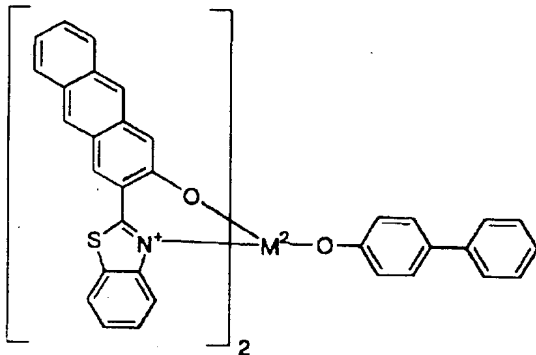
【0039】

【化19】

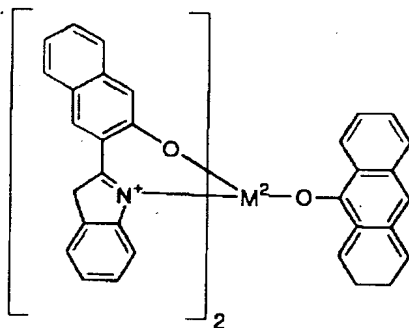
【0040】

【化20】

例示化合物 2-15



例示化合物 2-16



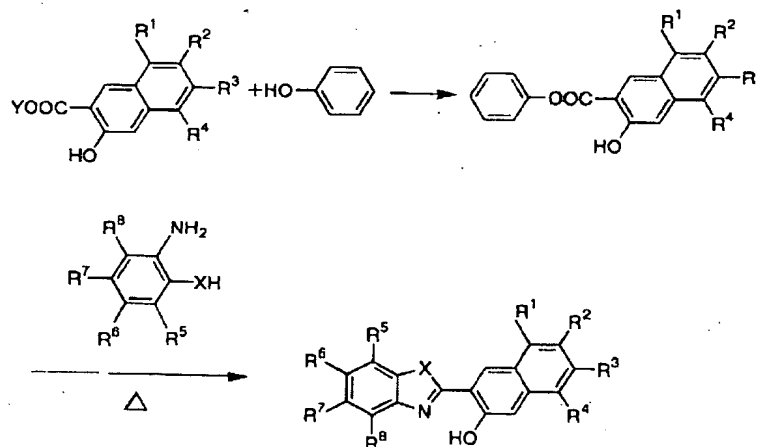
【0041】なかでも、2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾオキサゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール等のオキサゾール誘導体；2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾイミダゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール等のイミダゾール誘導体；2-(2-ヒドロキシナフチル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシアントリル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシフェナントリル)ベンゾチアゾール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール等のチアゾール誘導体を配位子としたものが好ましく、特にオキサゾール誘導体がより好ましい。さらに具体的には、例示化合物2-3、2-8、2-9、2-10、2-12、2-15等が好ましい。

【0042】一般式(4)及び(5)で示される金属錯体は、以下のような方法により合成することができる。

【0043】まず、一般式(1)で示される配位子化合物を得る。

【0044】

【化21】



【0045】(Yは水素、アルカリ金属である。)ここでのエステル化は、フェノールの代わりにアルコールを用いてもよい。また必要に応じて、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の溶剤中で反応させてもよい。反応時間は6時間程度、温度は100～120℃程度が好ましい。反応促進のために、必要に応じて、再度脱水剤(オキシ塩化リン、3塩化リン等)を反応系に加えることが好ましい。反応後アルコール等を加えて析出した粉末を酢酸エチル等で再結晶する。

【0046】このようにして得られたエステル体を、オルトアミノフェノール体、オルトジアミノ体等と高

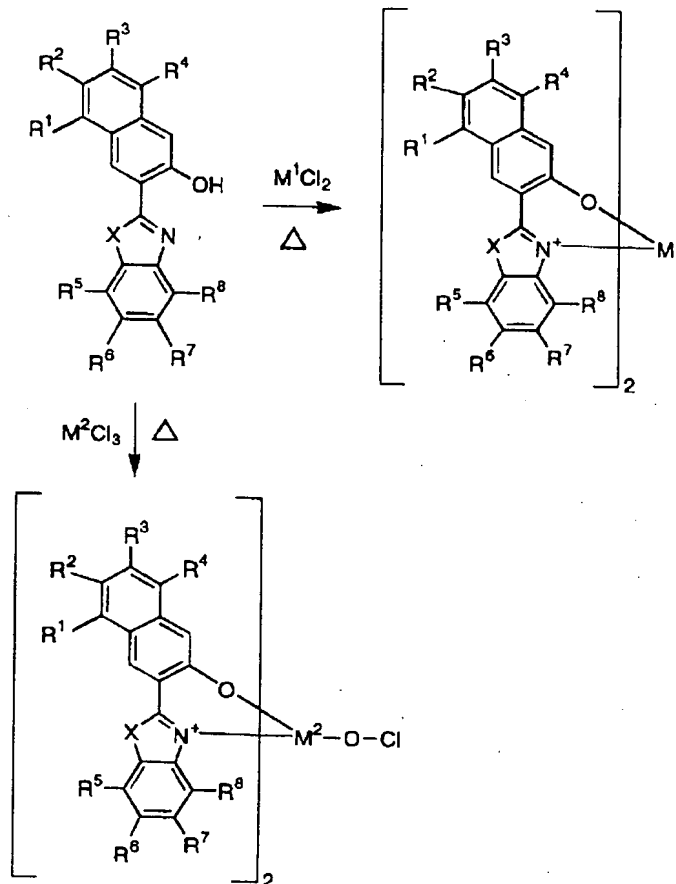
温(150℃以上)で反応させる。反応溶剤としてニトロベンゼン等を加えて反応を均一化させることが好ましい。得られた反応物を、トルエン、クロロベンゼン等から再結晶することにより、一般式(1)の化合物を得ることができる。なお、この反応は2段階反応であるが、ほぼ定量的に進む。

【0047】次いで、このようにして得られた化合物(例えば、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール体)を、適当な溶剤(NMP、DMF、DMSO、アルコール又はこれらの混合溶剤)に溶かし、この溶液に1.5～2.0倍モルの水酸化カリウム又は水酸化ナト

リウム等を加え、最後に2価又は3価の金属塩を徐々に加えた後、加熱撹拌を行う。この際の、反応温度は、比較的高温（150℃以上）であることが好ましい。

【0048】

【化22】



【0049】ここで用いられる金属塩は、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化スカンジウム、塩化オスミウム等が挙げられる。一般的にはハロゲン化物が入手しやすく、塩化物がより好ましい。

【0050】なお、エステル化を経ずに直接一般式

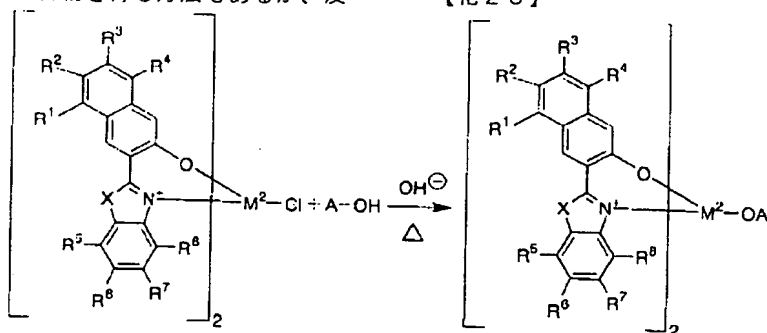
(1) で表される配位子化合物を得る方法もあるが、反

応性及び副生成物の制御等の観点から、エステル化を経た2段階の合成方法が好ましい。

【0051】3価の金属塩を用いる場合、さらに、A-OHを反応させることにより、一般式(5)の化合物を得ることができる。

【0052】

【化23】



【0053】この反応は、3価の金属塩を徐々に加えて加熱撹拌を行う工程の最後にA-OH（例えばフェノール誘導体）を加える。フェノール誘導体等はアルコール等で溶解した状態で加えた方がスムーズに反応が進行す

る。また加える量は、理論量の1.5倍程度が適当である。

【0054】このようにして得られた反応生成物を、水洗、アルコール洗を繰り返し、任意に昇華精製すること

により、本発明の金属錯体が得られる。

【0055】これらの合成については、米国特許5,150,006号及びAnalytical Chemistry 1938P(1968)等に記載されている。

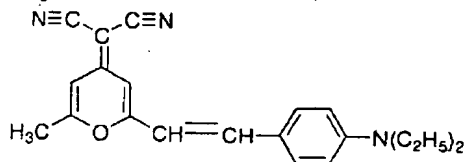
【0056】一般式(1)を配位子とする金属錯体は、蛍光特性、発光特性に優れており、これらの特性を利用した種々の商品形態に適用できる。蛍光特性を利用したものとして蛍光塗料が代表的なものであり、発光特性を利用したものとして有機電界発光素子が代表的なものである。特に低電圧で高輝度の発光が可能な有機電界発光素子の一成分として有効に利用することができる。また、光起電力装置用光電材料、映像装置用材料等の応用も考えられる。

【0057】本発明において、有機層は、一般式(1)の化合物を配位子とする金属錯体の複数の種類による混合が有効であり、特に、中核金属が同じで、配位子化合物の異なる金属錯体を混合して用いることが好ましい。例えば、アルミニウム又はベリリウム等の中核金属と、上述したオキサゾール誘導体をそれぞれ配位子とした複数種類の金属錯体の混合物、同様にイミダゾール誘導体をそれぞれ配位子とした複数種類の金属錯体の混合物、同様にチアゾール誘導体をそれぞれ配位子とした複数種類の金属錯体の混合物等が挙げられる。このように、一般式(1)の化合物を配位子とする金属錯体を混合(共蒸着)することにより、発光波長のパングロ化、さらにはアモルファス化による密着性の向上効果をもたらす。この場合の金属錯体の混合割合は、発光波長の調整等の使用目的によって、任意に設定することができるが、各金属錯体が当量であることが好ましい。

【0058】有機層、特に発光層は、さらに他の金属錯体(例えば、オキシネイト誘導体等)を混合して形成してもよいし、通常、電界発光素子の有機層に使用される化合物のいずれを混合して形成してもよい。例えば、以下の構造

【0059】

【化24】



【0060】を有する4-ジシアノメチレン-6-(p-ジエチルアミノ)スチリル-2-メチル-4H-ピラン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、クマリン、アクリジン、スチルベン及びそれらの誘導体等の蛍光物質を用いることができる。蛍光物質を使用する場合には、有機層(つまり、発光層)の全重量に対して2重量%程度以下であることが適当である。また、アルカリ金属含有化合物を1種又は2種以上用いてもよい。アルカリ金属含有化合物は、ガラス転移点の低

下、熱的な劣化の発生、発光開始電圧の上昇等を考慮して、有機層中に含有される発光材料(例えば、一般式(1)の化合物を配位子とする金属錯体)1当量に対して1当量以下適当である。また、0.01当量以上であることが好ましい。さらに、有機層には、電子輸送物質をドーピングしてもよい。電子輸送物質のドーピング量は、有機層(発光層)の全重量に対して2重量%程度以下であることが好ましい。

【0061】また、電子輸送層を有する場合には、電子輸送層を形成する材料として、テトラセン、ペンタセン、テトラフェニレン、ジフェニルオキサジアゾール等の縮合多環式炭化水素化合物、複素環化合物等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、特に限定されるものではなく、発光層と同程度が挙げられる。電子輸送層には、電子輸送材料とともに、アルカリ金属含有化合物をドーピングすることが好ましい。ここでアルカリ金属含有化合物とは、例えば、フェノール、安息香酸、酢酸等のリチウム塩等の有機系金属塩、さらには塩化リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム等の無機系金属塩等が挙げられる。ドーピングの割合は、電子輸送材料に対して30モル%程度以上が適当である。

【0062】さらに、正孔輸送層を有する場合には、正孔輸送層を形成する材料として、エナミン構造を有する芳香族化合物が挙げられる。正孔輸送層の膜厚は、特に限定されるものではなく、発光層と同程度が挙げられる。

【0063】本発明の有機電界発光素子における陽極は、通常、基板上に形成され、例えば、仕事関数の大きい(4eV程度以上)金属、合金、透明導電性材料の単層又は積層層等により形成することができる。具体的には、アルミニウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金等及びそれらの合金、CuI、SnO、ZnO、ITO等の透明導電性材料が挙げられる。なかでも、陽極側から発光を取り出すことが一般的であるため、透明導電性材料から構成されるものが好ましい。陽極の膜厚は、使用する材料によって異なるが、例えば、500nm以下、好ましくは10~300nm程度が挙げられる。

【0064】陰極は、例えば、仕事関数の小さい(4eV程度以下)金属、合金、透明導電性材料の単層又は積層層等により形成することができる。具体的には、カルシウム、アルミニウム、銀、チタニウム、イットリウム、ナトリウム、ルテニウム、マンガン、インジウム、マグネシウム、リチウム、イツテルビウム、LiF等の金属及びマグネシウム/銅、マグネシウム/銀、ナトリウム/カリウム、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、リチウム/アルミニウム、リチウム/カルシウム/アルミニウム、LiF/カルシウム/アルミニウム等の合金、上記したような透明導電性材料の単層または積層層等が挙げられる。陰極の膜厚は、使用する材料によって異なるが、例えば、5

00 nm以下、好ましくは10～300 nm程度が挙げられる。

【0065】さらに、本発明においては、任意に基板と陽極との間、陽極と有機層の間、有機層と陰極との間、有機層が複数層の場合はそれらの間等にバッファ層、中間層等の他の層を設けてもよい。特に、陰極と有機層との間に電子障壁層を設けることにより電子注入効果を高めることができる。電子障壁層は、基本的に単分子配列を構成するに必要な膜厚を有していればよく、例えば、10 Å程度以上が挙げられる。電子障壁層の材料としては、イオン化傾向が大きく、モル準位を下げる金属の無機塩、有機塩が挙げられる。具体的には、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフロロ酢酸のリチウム塩、リチウムフェノレート、リチウムスルホネート等である。また、素子の安定性を高めるために、素子の一部又は全体を保護層で被覆してもよく、発光色を調整するために、カラーフィルターを組み込んでもよい。これらの層の材料、膜厚等は、通常、電界発光素子を構成するために使用されるものであれば特に限定されず、その機能等により、適宜選択することができる。

【0066】本発明における電界発光素子は、例えば、図1に示すように、基板（例えば、ガラス基板）1上に、陽極（ITO透明電極）2、正孔輸送層3、発光層4、電子障壁層5、陰極（例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金電極）6がこの順に積層されて構成される。発光層4は、通常電子輸送機能を有しているが、図2に示すように、発光層4と電子障壁層5との間に、別個に電子輸送層7を設けてもよい。また、図3に示すように、発光層4が直接陰極6に隣接していてもよい。さらに、図4に示すように、発光層4と陰極6との間電子輸送層7のみが設けられていてもよい。

【0067】このように構成される電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流電圧を選択的に印加することによって、陽極から注入された正孔が正孔輸送層を経て、また陰極から注入された電子が、任意に電子障壁層、電子輸送層を経て、それぞれ発光層に到達して電子-正孔の再結合が生じ、これが基板の側から発光として観察される。

【0068】この電界発光素子は、以下のように製造することができる。

【0069】まず、基板上に陽極を形成する。陽極は、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法等種々の方法で形成することができる。

【0070】次いで、陽極上に正孔輸送層を形成する。

【0071】その上に、発光層を形成する。例えば、発光層を蒸着により形成する場合、上述の金属錯体を蒸着させるのと同時にアルカリ金属含有化合物（例えばリチウム- $\alpha$ -ナフチオレート）や他の金属錯体（例えばAlq3等）を蒸着させてもよいし、複数種類の上述の金属錯体を同時に蒸着させてもよい。この際、金属錯体間

には蒸着速度に違いがあるため、蒸着速度の違い金属錯体を蒸着した後に、早い金属錯体、アルカリ金属含有化合物等を順次蒸着させることが適当である。また、複数の材料を同時に蒸着する場合、それぞれ同じ方向又は異なった方向から、任意に数回に分けて蒸着してもよい。さらに、発光材料の蒸着速度の違いを利用して、2層又はそれ以上の積層構造に近い発光層を形成してもよい。

【0072】発光層の別の形成方法としては、上述の金属錯体を適当な有機溶剤（例えば、DMSO、NMP等）に溶解、分散させてスピコーター等により塗布する方法が挙げられる。この際、金属錯体に、他の金属錯体や蛍光物質、複数種類上述の金属錯体を併用してもよい。また、溶解性及び密着性を向上させるために、発光材料をアモルファス状態にすることが好ましい。よって、この方法を適用するためには、発光材料が、非対称構造、さらには長鎖のアルキル又は分岐のアルキル基を置換した材料を使用することが好ましい。

【0073】発光層の上に、任意に電子輸送層、電子障壁層、陰極等を公知の方法で形成する。

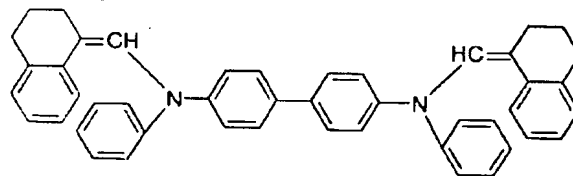
【0074】以下に、本発明の有機電界発光素子を実施例により具体的に説明するが、これにより本発明の内容がなんら制限をうけるものではない。

#### 【0075】実施例1～5

真空蒸着法により膜厚50 nmのITO膜（陽極）を蒸着したガラス基板の上に、真空蒸着により膜厚約35 nmの正孔輸送層を形成した。正孔輸送層には、下記構造式を有するビスエナミン化合物を用いた。

#### 【0076】

#### 【化25】



【0077】次いで、この正孔輸送層の上に、表1に示す示例化合物とベリリウムとからなる金属錯体5種類を真空蒸着によりそれぞれ積層し、電子性発光層を形成した。これらの膜厚は40 nmから50 nmの間におさまっていた。

【0078】電子性発光層の上に、 $\alpha$ -ナフトールのリチウム塩のDMF溶液を、膜厚約40 nmとなるようにスピコートし、次いでMg-Ag合金（陰極）を真空蒸着により積層して有機電界発光素子を作成した。

【0079】なお、上記の各層の真空蒸着の条件については次の通りであった。

蒸着条件：正孔輸送層	2～4 Å/秒
発光層	2～4 Å/秒
陰極	12～14 Å/秒

得られた各有機電界発光素子の発光スペクトルの最大波長を光電子増倍管により測定した。なお、この時の印加



電圧はいずれも18Vである。印加電圧18Vの時、流れた電流値、発光開始印加電圧をそれぞれ測定し、これら測定値を表1に示した。

【0080】

【表1】

	金属錯体	最大発光波長 (nm)	電流値 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光開始電圧 (V)
実施例1	例示化合物1-1	460	150	4.8
実施例2	例示化合物1-3	465	140	5.6
実施例3	例示化合物1-4	470	120	8.0
実施例4	例示化合物1-9	475	125	7.5
実施例5	例示化合物1-2	465	160	5.2

【0081】表1より、これら素子はいずれも青色の発光を示し、10V以下の低い発光開始電圧を有していることが判明した。

【0082】実施例6～10

電子発光材料として、実施例1～5の金属錯体の代わりに、表2に示す例示化合物と亜鉛とからなる金属錯体5種類をそれぞれ用いた以外、実施例1～5に準じて有機電界発光素子を作成した。

【0083】なお、電子輸送層としてリチウム塩層と発光層との間に、ジフェニルオキサゾールからなる膜厚20nmの層を、真空蒸着法により形成した。ただし、電子輸送層とリチウム塩層との界面は、断面写真から、少し崩れていた。このことはリチウムイオンが電子輸送層に拡散した状態であることを示している。

【0084】

【表2】

	金属錯体	最大発光波長 (nm)	電流値 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光開始電圧 (V)
実施例6	例示化合物1-3	465	120	5.3
実施例7	例示化合物1-5	460	125	6.8
実施例8	例示化合物1-7	475	130	8.4
実施例9	例示化合物1-9	480	110	7.0
実施例10	例示化合物1-2	465	100	4.9

【0085】表2より、これら素子はいずれも青色の発光を示し、10V以下の低い発光開始電圧を有していることが判明した。また電流値については、オキサゾール化合物を配位子とした錯体を発光材料とした素子が高い値を示した。このことはこれら素子が大きな輝度をもっていることを示唆している。

【0086】実施例11及び12

実施例5及び10の有機電界発光素子について、リチウ

ム塩層フリーの系での素子について、印加電圧18Vの時、流れた電流値及び輝度、発光開始印加電圧を測定した。これらの測定値を表3に示した。なお、輝度は輝度計（ミノルタ製、CS-100）で測定した。実施例11が実施例5に、実施例12が実施例10に対応している。

【0087】

【表3】

	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流値 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光開始電圧 (V)
実施例11	4200	175	5.0
実施例12	3800	150	4.6

【0088】表3より、リチウム塩層を陰極サイドに設けることにより、発光開始電圧を下げる効果を有していることが確認された。また、最大発光波長は、実施例5及び10とほぼ同じであった。

【0089】実施例13～18

電子発光材料として、実施例1～5の金属錯体の代わりに、実施例13～16では、表4に示す例示化合物とアルミニウムからなる金属錯体、実施例17及び18では、表4に示す例示化合物とオスミウムからなる金属錯体をそれぞれ用いた以外、実施例1～5に準じて有機電界発光素子を作成した。

【0090】なお、リチウム塩層と発光層との間に、膜

厚20nmのルブレンからなる電子輸送層を真空蒸着法により設けた。ただし、この時、電子輸送層とリチウム塩層との界面は、断面写真より、少し崩れていた。このことはリチウムイオンが電子輸送層に拡散した状態であることを示している。ただし、電子輸送層と金属錯体からなる発光層との界面は、はっきりと認められた。

【0091】これらの有機電界発光素子について、実施例1～5、11及び12と同様に、印加電圧18Vでの電流値、その時の輝度、最大発光波長及び発光開始電圧について測定した。その結果を表4に示した。

【0092】

【表4】

	金属錯体 例示化合物	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光 波長 (nm)	電流値 (mA/cm <sup>2</sup> )	発光開始 電圧 (V)
実施例13	2-1	3600	450	100	5.2
実施例14	2-5	5900	455	100	5.4
実施例15	2-3	6700	460	95	5.0
実施例16	2-9	4400	460	115	5.6
実施例17	2-12	6100	440	95	4.8
実施例18	2-8	5600	455	90	4.8

【0093】表4から、これら3種の金属からなる金属錯体を発光材料として用いた有機電界発光素子は、ほとんどが青色から少し紫がかった発光を示した。特に、配位子がベンゾオキサゾールとビフェノラート、テルフェノラート等の多価のフェノラートからなる発光材料から構成されている有機電界発光素子は全般的に輝度が大きい傾向を有している。また、 $\pi$ 電子の配列、適度な電子吸引力による電子移動性の向上により、芳香環集合型のものは輝度が大きいことが認められる（実施例15、17、18）。

#### 【0094】実施例19～21

実施例5、15、17の3種類の有機電界発光素子を印加電圧18Vにおいて、初期発光輝度が消滅するに要した時間について測定した。その結果、それぞれ約7時間、23時間、25時間であった。これは、発光層と正孔輸送層又は電子障壁層との間において空壁が生じ、これにより過大な電流が流れたことによる発光材料の分解のためであると考えられる。このことから、3種の金属錯体の方が、相対的に密着性がよいといえる。

#### 【0095】実施例22、23

中核金属がベリリウムであり、配位子が2-（2-ヒドロキシナフチル）ベンゾオキサゾール、2-（2-ヒドロキシアントリル）ベンゾオキサゾール又は2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾオキサゾールから構成される3種の金属錯体について当量づつ秤量し、これらを良く混合した後、膜厚50nmの発光層を形成した以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作成した。

【0096】また、中核金属がアルミニウムであり、配位子が2-（2-ヒドロキシナフチル）ベンゾオキサゾール、2-（2-ヒドロキシアントリル）ベンゾオキサゾール又は2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾオキサゾールであり、フェノラートとしてビフェニル基からなる金属錯体（例示化合物2-3、例示化合物2-8）についても同様にして、膜厚50nmの発光層とした以外は、実施例1と同様にして、有機電界発光素子を作成した。

【0097】このようにして作成した、発光層が複数材料から構成された有機EL素子について、輝度、発光駆動

電圧、発光波長、密着性について単独のものと比較したところ、輝度が、それぞれ5100 (cd/m<sup>2</sup>)、6800 (cd/m<sup>2</sup>)と10%以上向上した。また中核金属がベリリウムからなる錯体を用いた素子は初期発光輝度が消滅するに要した時間が18時間に向上した。これは層間の密着性がよくなったものと考えられる。発光駆動電圧については、とくに著しい向上は認められなかった。

【0098】また、配位子が、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール系の場合でも同様の傾向が見られた。

【0099】特に、ガラス転移温度の高い金属錯体を混合することによる、融点効果は耐熱性の保持と密着性の向上が期待でき、安定性の面より、好ましい。

#### 【0100】

【発明の効果】本発明によれば、有機層に、紫色から緑色発光を有する発光材料を含有するため、高輝度、低電圧の電界発光素子が得られる。また、これらの発光材料を適度にブレンドすることにより、劣化の少ない、安定性に優れた電界発光素子を得ることが可能となる。しかも、このような発光材料は、既存の汎用性のある原料から容易に合成することができるため、製造コストの低減を図ることも可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電界発光素子の一例を示す要部の概略断面図である。

【図2】本発明の電界発光素子の別の一例を示す要部の概略断面図である。

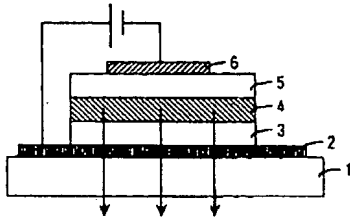
【図3】本発明の電界発光素子のさらに別の一例を示す要部の概略断面図である。

【図4】本発明の電界発光素子のさらに別の一例を示す要部の概略断面図である。

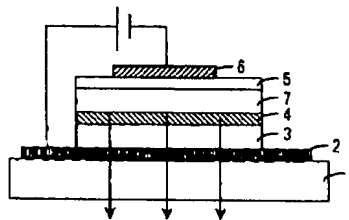
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子障壁層
- 6 陰極
- 7 電子輸送層

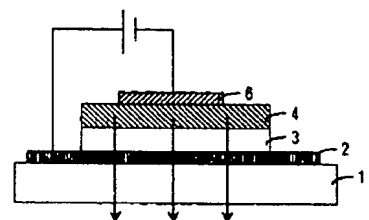
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

